

A2

特許公報
(特許法第38条ただし書)
の規定による特許出願
特許出願者: 丸山 久 肇
特許出願日: 昭和47年5月17日

- 発明の名称 光沢金属メッキ浴
- 特許請求の範囲に記載された発明の数: 2
- 発明者 住 所 山口県下松市西条井草町778
氏 名 有賀 龍 剛 (ほか2名)
- 特許出願人 住 所 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号
名 称 東洋鋼板株式会社
代表者 藤田 勝三郎
- 代理人 郵便番号: 100
住 所 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号
東洋鋼板株式会社内
氏 名 代理士(6574) 小林 正
- 添付書類の目録
 - 明細書 1通
 - 願書副本 1通
 - 委任状 1通

47 048073

特許出願
47.5.17
明細書
1通

明細書

- 発明の名稱
光沢金属メッキ浴
- 特許請求の範囲
 - 亜鉛を主成分とした酸性浴に、水溶性のモリブデン、あるいはタンクステンの化合物の少なくとも1種以上を金属として、0.5~7%を添加し、さらに水溶性、あるいは水分散性のアルキルベタイン型、ラクリルベタイン型、アルキルビコリニウムクロライド、ポリアクリレート共重合体、ジシアンジアミド、ホルムアルデヒド、アクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリアミンの有機化合物の少なくとも1種以上を合計0.5~2.0%を添加し、さらに水溶性のコバルト、鉄、ニッケルの化合物の少なくとも1種以上を金属として3~50%含有する光沢金属メッキ浴。
 - 亜鉛を主成分とした酸性浴に、水溶性のモリブデン、あるいはタンクステンの化合物の少なくとも1種以上を金属として0.5~7%を添加し、水溶性あるいは水分散性のアルキルベタイン型、ラクリルベタイン型、アルキルビコリニウムクロライド、ポリアクリレート共重合体、ジシアンジアミド、ホルムアルデヒド、アクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリアミンの有機化合物の少なくとも1種以上を合計0.5~2.0%含有する光沢金属メッキ浴。

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

(1) 特開昭 49-11735

(4) 公開日 昭49.(1974)2.11

(2) 特願昭 47-48073

(2) 出願日 昭47(1972)5.17

審査請求 未請求 (全5頁)

府内整理番号 52日本分類

6735 42

12 A231.6

アミド、ホルムアルデヒド、アクリル酸エステル、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリアミンの有機化合物の少なくとも1種以上を合計0.5~2.0%を添加し、さらに水溶性のコバルト、鉄、ニッケルの化合物の少なくとも1種以上を金属として3~50%含有する光沢金属メッキ浴。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、均一な鏡面光沢を有する光沢メッキを得るために電解法による酸性光沢メッキ浴に関するものである。

さらに詳しくは、普通炭素鋼の平板、またはスリップ鋼板(以下鋼板といふ)に亜鉛を主成分とし、モリブデン、タンクステンの酸化物(以下水和酸化物を含む)の1種または2種以上をメッキ層中に含有する光沢メッキを得るための酸性光沢メッキ浴。あるいは、さらに鉄、ニッケル、コバルトなどの金属あるいは化合物を1種または2種以上をメッキ層中に含有する光沢メッキを得るために酸性光沢メッキ浴に関するもので、その目的は、メッキの外観はブリキ光沢を有し、裸の耐

食性がすぐれ、かつその表面に塗料を塗布した場合、遮離密着性、耐食性、加工性などのすぐれた特性を有する光沢メッキ鋼板を提供するものである。

従来、酸性電気亜鉛メッキ浴を用いて光沢を有する電気亜鉛メッキを得るために種々の方法があるが、それらはいずれも酸性電気亜鉛メッキ浴に光沢剤として有機酸加剤を单独、あるいは複合して使用している。上述の有機酸加剤にはセラチン、デキストリン、アラビアゴム、ズドウ糖、などがある。

しかし、これらはいずれも単に亜鉛の光沢化のみが目的であつて、耐食性、遮離密着性の改善はみられず、白錆が目だちやすく、満足な特性が得られないもので、そのままでは使用できないのが実情である。

したがつて、これらの光沢亜鉛メッキを施したのちに、クロメート処理、あるいはリン酸塩処理、あるいは透明塗料を塗布するなどの後処理を行なつてゐることは公知の事実である。

も1種以上を加え、さらに水溶性、あるいは水分散性の有機光沢剤の少なくとも1種以上を添加したもの。(2)、(1)の浴にさらに水溶性、あるいは浴溶性のコバルト、鉄、ニッケルの化合物の少なくとも1種以上を添加したものである。

本発明の主成分である亜鉛の化合物には、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、ホウフッ化亜鉛、酢酸亜鉛などが含まれる。モリブデン、タンクスチタンの化合物にはモリブデン酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、塩化モリブデン、タンクスチタン酸のアンモニウム塩、カリウム塩、カルシグム塩、ナトリウム塩、硫酸タンクスチタンなどの水溶性、あるいは浴溶性のものが含まれる。またコバルト、鉄、ニッケルの化合物としては、これらの硫酸塩、酢酸塩、塩化物、硝酸塩、水酸化物などの水溶性あるいは浴溶性のものが含まれる。また有機光沢剤としては、アルキルベタイン型、アルキルビコリニウムクロライド、ラクリルベタイン型、ポリアクリレート共重合体、ジシアシクアミド、ホルムアルデヒド、アクリル酸エステル、ポリビニル

上述の後処理のために、クロメート処理あるいはリン酸塩処理を施すと、光沢亜鉛メッキとは全く異なつた外観を呈する。すなわち、クロメート処理では黄金色を呈し、リン酸処理ではにぶい灰色を呈し、そのみばえは著しく減少する。また透明塗料を施した場合、塗膜にブリスターが発生しやすく、光沢メッキであるが故に白錆が目立ちやすいので、このままでは使用できないのが実情である。

本発明はこれらの欠点を改善するもので、本発明の光沢メッキは、後処理を施さないで、前記のクロメート処理や、リン酸塩処理したものと同程度か、それ以上に耐食性がすぐれ、しかもブリスター発生し、塗料を塗布した場合においても、すぐれた遮離密着性と、加工性と耐食性を有するものである。

本発明の浴組成は、大別して2種類である。
(1) 水溶性あるいは浴溶性の亜鉛の化合物を主成分とする酸性浴化、水溶性あるいは浴溶性のモリブデン、またはタンクスチタンの化合物の少なくと

アルコール、カチオン性ポリアミンの水溶性あるいは水分散性のものが含まれる。

組加量は、モリブデン、タンクスチタンの化合物は、 Mo_3W 、または $Mo + W$ として0.05~7%の範囲が適当である。0.05%以下の場合は耐食性への効果はみられず、7%以上になると外観は着色し、光沢は低下し、加工性も低下する。コバルト、鉄、ニッケルの化合物は、 $Co + Fe, Ni$ として3~60%の範囲が適当である。これらを混合して使用する場合の組加量は、 $Co + Fe, Co + Ni, Fe + Ni, Co + Fe + Ni$ の組合せにおいても全量が3~50%の範囲が適当である。3%以下の場合は、組加の効果は認められない。50%以上になると加工性が減少するので好ましくない。つぎに、有機光沢剤については0.5~20%が適当である。1%以下の場合は光沢化への効果は認められない。20%以上になると、光沢は低下して、黒色に変化し、加工性が低下する。

その他の処理条件は一般に実施されている酸性電気亜鉛メッキの処理条件で十分である。

このようにして処理された光沢メッキの外観はブリキ光沢を有し、うすい黄色。あるいはうすい茶色を示す場合もある。このうすい着色は、添加元素や処理条件によつて異なる。

またメッキ組成は、浴組成(1)の場合、亜鉛を主成分とし、モリブデン、タンクステンの酸化物の1種または2種以上を含み、浴組成(2)の場合、さらに、鉄、ニッケル、コバルトなどの金属あるいは化合物の1種または2種以上を含有する。(1)と(2)から得られた光沢メッキ板の特性を比較すると、塗料を塗布して使用する場合、(1)には塗料の選択性がみられ、メラミン系の塗料の場合は(2)よりも悪い。

次に本発明による効果について公知の光沢亜鉛メッキ板と本発明の光沢メッキ板との耐食性を同一メッキ量で比較すると、JIS規格(Z-2371)による塩水噴霧試験では、赤錆発生までの時間は本発明の光沢メッキ板の方が2~4倍すぐれた耐食性を示した。また塗膜密着性の劣化については、アクリル系の塗料を200%_{dm}になるように塗

一ト処理をする場合には相乗効果によつて、著しく耐食性と塗膜密着性が改善される。

このように耐食性と塗膜密着性が通常の光沢電気亜鉛メッキに比べてすぐれているのは、陳性メッキ浴中に含まれるモリブデン、タンクステン、コバルト、鉄、ニッケルなどの化合物がメッキ層中に酸化物あるいは金属、あるいは化合物として析出し、これらのうち、特に酸化物が特性を改善しているものと考えられる。

次に本発明の効果を実施例で詳細に説明する。

実施例1

軟鋼板を常法の脱脂、酸洗を行なつたのち、本発明の処理をした。

本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0%
硫酸アルミニウム	2.0%
硫酸ナトリウム	3.0%
タンクステン酸アンモニウム	5%
Wとして	

塗膜付けしたのち、さらにカミソリで原板に達するよう十文字に切込みを入れたものを、水道水に浸漬し、流水試験を行なつた場合、公知の光沢電気亜鉛メッキを施したもののは1週間でブリスターが発生し、セロテープで剥離すると塗膜が全面剥離した。また公知の光沢亜鉛メッキにクロメート処理したもののは1ヶ月でブリスターが発生したが、本発明のメッキをしたもののは5ヶ月を経過してもブリスターの発生は認められず、セロテープによる塗膜の剥離も認められない。JIS規格(Z-2371)に規定された塩水噴霧試験においても流水試験の場合と同様に本発明のメッキ板は、公知の光沢亜鉛メッキや、その上にさらにクロメート処理をしたものよりもすぐれた塗膜密着性を示した。

このように本発明の処理を行なうと、耐食性にすぐれ、塗膜密着性の劣化が著しく抑制されるので、後処理のような別の操作が不要になり、単純化される利点もある。

なお、本発明の処理をしたのち、さらにクロメ

ジシアンジアミド・ホルム

アルデヒド	5%
温度	40°C
電流密度	2.0A/dm ²
メッキ量	1.0g/dm ²

得られたメッキは、Wの酸化物を含み、その外観はブリキ光沢を呈した。塗膜密着性はアクリル系の塗料を200%_{dm}になるように塗布塗付けしたのち、カミソリで原板に達するようクロスカットを入れたものを、水道水に浸漬し、流水試験を行なつた場合、公知の電気光沢亜鉛メッキ(本発明と同一メッキ量)の場合、1週間でブリスターが発生し、セロテープで剥離すると塗膜が完全に剥離した。また上記の公知の電気光沢亜鉛メッキにクロムが0.2%_{dm}になるようクロメート処理をしたもののは1ヶ月でブリスターが発生した。これに対して、本発明の処理板は5ヶ月を経過してもブリスターの発生は認められず、セロテープで剥離しても、塗膜の剥離は認められず、すぐれた特性を示した。

実施例 2

実施例 1 と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なつたのち、次に示すような本発明の処理を行なつた。
本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0%
硫酸アンモニウム	1.5%
硫酸コバルト・Co として	6%
モリブデン酸アンモニウム	

Mo として 0.25%

ポリビニルアルコール

1.5%

温度

40°C

電流密度

3.0 A/dm²

メッキ量

1.0 g/dm²

得られたメッキは Mo、および Co の酸化物を含み、その外観はブリキ光沢を呈した。塗膜密着性は、実施例 1 と同様にすぐれた特性を示した。耐食性は、試験法として、JIS 規格 (Z-2.3.7.1) に規定された塩水噴霧試験を行なつたところ、公知の 1.0 g/dm² のメッキ量の電気光沢亜鉛メッキは 18 時

着性では、実施例 1、実施例 2 と同様にすぐれた特性を示した。

実施例 4

実施例 1 と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なつたのち、次に示すような本発明の処理を行なつた。

本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0%
硫酸アンモニウム	1.5%
タンクスチン酸アンモニウム	
W として	3%

硫酸コバルト・Co として 6%

カチオン性ポリマー

1%

温度

45°C

電流密度

3.0 A/dm²

メッキ量

1.0 g/dm²

得られたメッキは、W の酸化物を含み、その外観はブリキ光沢を呈した。耐食性、塗膜密着性では、実施例 1、実施例 2 と同様にすぐれた特性を示した。

間で全面に赤锖の発生が認められたが、本発明のメッキ板には 4.0 時間経過しても赤锖の発生は認められなかつた。

実施例 3

実施例 1 と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なつたのち、次に示すような本発明の処理を行なつた。

本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0%
硫酸アンモニウム	1.5%
モリブデン酸アンモニウム	
Mo として	0.25%

硫酸ニッケル

4.0%

Ni として

1.0%

ベタイン型有機化合物

1.0%

温度

40°C

電流密度

3.0 A/dm²

メッキ量

1.0 g/dm²

得られたメッキは、Mo の酸化物を含み、その外観は銀色のブリキ光沢を呈した。耐食性、塗膜密着性では、実施例 1、実施例 2 と同様にすぐれた特性を示した。

実施例 5

実施例 1 と同様に軟鋼板を脱脂、酸洗を行なつたのち、次に示すような本発明の処理を行なつた。

本発明の処理

浴組成

硫酸亜鉛	25.0%
硫酸アンモニウム	1.5%
モリブデン酸アンモニウム	
Mo として	0.25%

硫酸コバルト・Co として

6%

ポリアクリレート共重合体

2.0%

温度

45°C

電流密度

3.0 A/dm²

メッキ量

1.0 g/dm²

得られたメッキは、Mo の酸化物を含み、その外観はうすい茶色を呈したブリキ光沢を呈した。耐食性、塗膜密着性では、実施例 1、実施例 2 と同様にすぐれた特性を示した。

7. 前記以外の発明者

住 所 山口県下松市大字東武中和田1348の1
氏 名 神 田 勝 美
住 所 山口県下松市東豊井1255
氏 名 神 部 孝 志